

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

NONAQUEOUS INK FOR JET PRINTING

Patent Number: JP3033172
Publication date: 1991-02-13
Inventor(s): TOYODA TSUNEHICO; others: 02
Applicant(s):: DAINIPPON TORYO CO LTD
Requested Patent: ☐ JP3033172
Application Number: JP19890113225 19890502
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D11/00 ; C09D11/02
EC Classification:
Equivalents: JP1893954C, JP6021255B

Abstract

PURPOSE:To improve the adhesive properties of a marking film after baking, visibility of the marking film after a high-temp. baking, and storage stability by compounding a solvent-sol. silicone resin, a heat-resistant inorg. coloring pigment, solvent-insol. resin particles, and a solvent as the main components.
CONSTITUTION:A nonaqueous ink is pred. by compounding a solvent-sol. silicone resin; a heat-resistant inorg. coloring pigment having a mean particle diameter of 3 μ m or lower; solvent-insol. resin particles having a mean particle diameter of 3 μ m or lower; and a solvent capable of dissolving the silicone resin. A pref. silicone resin is one which has a number average mol.wt. of about 2000-10000 to obtain a good adhesion of a marking film before baking (e.g. from room temp. to 800 deg.C) and to obtain a sufficient pouring stability of ink droplets from an ink jet printer nozzle. The heat resistant inorg. coloring pigment is used for obtaining visibility of the marking film, and thus the problem of an inferior visibility after a high-temp. baking (e.g. at 1350 deg.C) of a marking film wherein a prior-art dye is used can be solved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平3-33172

⑬ Int. Cl.³C 09 D 11/00
11/02

識別記号

PSZ
PTF A
PTG B

庁内整理番号

7038-4J
7038-4J
7038-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)2月13日

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ジェット印刷用非水系インキ

⑯ 特 願 平1-113225

⑰ 出 願 平1(1989)5月2日

⑱ 発 明 者	豊 田	常 彦	神奈川県横浜市中区千代崎町3-72
⑱ 発 明 者	国 松	正 昭	神奈川県横浜市戸塚区汲沢3-36-10
⑱ 発 明 者	須 川	哲 夫	神奈川県大和市下鶴間1547-6
⑲ 出 願 人	大日本塗料株式会社		大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号
⑳ 代 理 人	弁理士	中 村 稔	外8名

明 細 書

1. 発明の名称 ジェット印刷用非水系インキ

2. 特許請求の範囲

以下の成分：

- (i) 溶剤可溶性シリコン樹脂、
- (ii) 平均粒径3 μ m以下の耐熱性無機着色顔料、
- (iii) 平均粒径3 μ m以下の溶剤不溶性樹脂粒子、及び
- (iv) 前記成分(i)を溶解する溶剤、

を主成分とする焼成用ジェット印刷用非水系インキ。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はセラミックス、金属、ガラス等の耐熱性基材表面にマーキングを施すための焼成用ジェット印刷用非水系インキに関する。

<従来の技術及びその解決すべき課題>

近年、セラミックス等の耐熱性基材が広く利用されてきており、それに伴い焼成によってマーキングを施す方法が提案されてきている。

従来、マーキング方法としてスクリーン印刷方法、スプレー印刷方法が広く採用されているが、精密なパターンのマーキングが困難であるという問題点があった。そのため、精密なパターンのマーキングが可能なジェット印刷法が考えられてきている。

ところで、ジェット印刷用に使用されるインキは焼成後にマーキング膜が残る必要があるため、合金染料、無機着色顔料が配合されている。

しかしながら、ジェット印刷用インキは、通常バインダー樹脂としてアクリル樹脂、ポリエステ

ル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等が使用されているため、例えば1000℃以上の温度で焼成するとバインダー樹脂がマーキング膜に残らず、含金属染料もしくは無機着色顔料だけとなる。そのため、マーキング膜の密着性が不十分であるなど問題点となっていた。

また、含金属染料を使用した場合、インキ貯蔵安定性は優れているものの通常1350℃以上の温度で焼成するとマーキング膜の視認性が大きく低下するという問題があった。

一方、耐熱性無機着色顔料を使用した場合、1350℃以上の温度で焼成してもマーキング膜の視認性はよいが、無機着色顔料が沈凝凝集しやすく、かつ再分散化が困難であるといったインキの貯蔵安定性に問題点があった。

本発明者等は、このような現状に鑑み、精密なパターンのマーキングが可能なジェット印刷法において焼成後のマーキング膜の密着性がよく、また1350℃以上の温度で焼成してもマーキング膜の視認性がよく、さらに貯蔵安定性のよい、ジ

ェット印刷用インキを開発すべく鋭意研究をした結果、本発明に至ったものである。

<課題を解決するための手段>

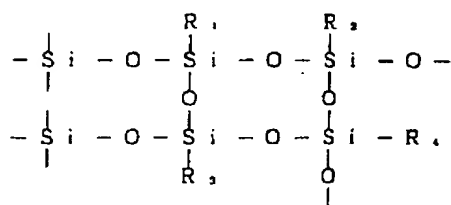
即ち、本発明は、以下の成分：

- (i) 溶剤可溶性シリコン樹脂、
- (ii) 平均粒径3μm以下の耐熱性無機着色顔料、
- (iii) 平均粒径3μm以下の溶剤不溶性樹脂粒子、及び
- (iv) 前記成分(i)を溶解する溶剤、

を主成分とする焼成用ジェット印刷用非水系インキに関するものである。

以下、本発明について詳述する。

本発明のインキの構成成分である溶剤可溶性シリコン樹脂(i)は代表的には主要部が下記三次元の構造を有する樹脂である。



(但し、R₁、R₂、R₃、R₄はメチル基、エチル基、フェニル基のいずれかである。)

このようなシリコン樹脂は、少量残存しているシラノール基(SiOH)の脱水縮合反応により架橋が進み、強い膜が形成される。

本発明においてはバインダー樹脂としてシリコン樹脂を使用しているため、焼成後、有機分は酸分解し、骨格分が残存し二酸化珪素皮膜として残るため、焼成後のマーキング膜の密着性が維持出来るものと推定される。

シリコン樹脂の数平均分子量は、焼成する前(例えば常温～800℃)におけるマーキング膜の密着性、インキジェットプリンターのノズルからのインキ液滴の吐出安定性から約2000～

10,000程度のものが好適である。

また本発明で使用するシリコン樹脂は焼成する前の密着性等を向上させるためシリコン樹脂中間体をポリエステル、アクリル樹脂等と反応させた変性シリコン樹脂も使用可能である。但し、本発明で使用するシリコン樹脂は大気中の水分、酸素等と反応しないものを使用すべきであり、反応するものはノズル詰り等の原因となるので不適当である。

本発明のインキの構成成分である耐熱性無機着色顔料(ii)はマーキング膜の視認性をもたせるため配合するものであり、従来の染料使用による高温(例えば1350℃以上)焼成後の視認性の悪さを解消出来る。なお、本発明でいう耐熱性無機着色顔料とは高温下でも着色力を維持している無機着色顔料をいう。

該無機着色顔料(ii)の具体例としてはベンガラ、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、水和酸化クロム、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、コバルト紫、マルス紫等が

代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではなく、焼成後も着色力を有する無機着色顔料であれば特に制限なく使用出来る。

なお、無機着色顔料(ii)はノズル詰り及び沈澱凝集を防止するため平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のものを使用すべきである。但し、少なくともノズル口径よりも大きい粒径の無機着色顔料は含まない。

本発明のインキの構成成分である溶剤不溶性樹脂粒子(iii)はインキ中において前記無機着色顔料(ii)間に介在し、二次凝集が生じるのを防止し、また無機着色顔料が沈澱しても再分散性をよくするために配合する。

該樹脂粒子(iii)は、使用する溶剤に溶解しない樹脂であれば特に制限なく各種合成樹脂、例えばフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、キシレン樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン樹脂、フッ素樹脂等が使用出来る。

特に望ましい樹脂粒子(iii)としては、形状が

変的なものとして挙げられる。

本発明のジェット印刷用非水系インキは以上説明したシリコン樹脂(i)、無機着色顔料(ii)、樹脂粒子(iii)及び溶剤(iv)を主成分とするものであり、さらに必要に応じ各種染料、硬化触媒、改質樹脂、電導度調整剤、界面活性剤等を配合したものからなる。

本発明のインキにおいてシリコン樹脂(i)の配合量は焼成後の密着性等からインキ中1~20重量%、好ましくは2~7重量%が適当である。また、無機着色顔料(ii)の配合量は視認性、インキの安定性等から1~10重量%、好ましくは2~5重量%が適当である。

樹脂粒子(iii)の配合量はインキの安定性、成膜性等から2~20重量%、好ましくは5~15重量%が適当である。

溶剤(iv)の配合量はインキの粘度、表面張力等を考慮して40~95重量%、好ましくは70~90重量%が適当である。

本発明のインキは焼成しないで常温~数百で

球状であるものがインキの貯蔵安定性がよくなり、またノズル詰りにくいので好ましい。また、親溶剤性の溶剤不溶性樹脂粒子も好ましい。

なお、樹脂粒子(iii)もノズル詰りを防止するため平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のものを使用すべきである。但し、少なくともノズル口径よりも大きい粒径の樹脂粒子は含まない。

本発明のインキの構成成分である溶剤(iv)は、前記(i)成分を溶解し、また(iii)成分を溶解せず、かつ望ましくは乾燥性、にじみ防止性の良い有機溶剤であれば特に制限なく、従来から公知のジェット印刷非水系インキで利用されている溶剤が使用可能である。

具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のカルビトール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪族エステル等が代

乾燥させた状態でマーキング膜を形成することも出来、それ故焼成する前の視認性をよくするため溶剤可溶性染料を0.2~5重量%配合するのが好ましい。

本発明のジェット印刷用非水系インキは当然インクジェット印刷に適応した性状が必要であり、そのためインクの粘度は1~10CPS/20℃、比抵抗は200~3000 Ωcm 、比重は0.8~1.2、表面張力は20~60ダイン/cmに調整したものを使用すべきである。

このような組成及び性状からなる本発明のインキは、各成分を混合攪拌後、ポアサイズ $3\mu\text{m}$ のフィルターにて濾過、精製することにより、インクジェット印刷用インキとして供される。

なお、インキジェットプリンターとしては従来から公知のプリンターに適用出来、例えば荷電制御方式、インクオンディマンド方式あるいはサーマルヘッドによりインキを吐出させる方式等が代表的なものとして挙げられる。

ジェット印刷されたインキのマーキング膜は例

例えば1000～1500℃で焼成し、耐熱性のあるマーキング膜を形成する。

<発明の効果>

本発明のジェット印刷用非水系インキはバインダー樹脂としてシリコン樹脂を使用しているため焼成前のマーキング膜の密着性はもちろん、焼成後の密着性も従来のインキよりも大巾に改良され、また耐熱性無機着色顔料を使用しているため焼成後のマーキング膜の視認性がよく、さらに樹脂粒子を併用しているため無機着色顔料の二次凝集が生じにくく、また再分散性もよいためインキの安定性に優れている。

以下、本発明を更に実施例により詳細に説明する。なお、実施例中「部」、「%」は重量基準で示す。

実施例1～4及び比較例1～3

第1表に示した配合物を均一に混合した後、ポアサイズ3μmのフィルターにて濾過、精製し、ジェット印刷用インキを調製した。

得られたインキを25℃下で1ヶ月貯蔵した時

第1表		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
(i)	シリコン樹脂 注1) 注2) アクリル変性シリコン樹脂 アクリル樹脂 注3)	5	6	7	5	3		5
(ii)	C.I. Pigment Blue 28 C.I. Pigment Green 17 C.I. Pigment Red 101	3	4	3	3			3
(iii)	球状メラミン樹脂粒子 注4) 球状ナイロン樹脂粒子 注5)	10	9	8	10			10
(iv)	メチルエチルケトン エチレングリコール モノエチルエーテル	6.5 15.5	6.5 15.5	6.5 15.5	6.5 15.5	6.5 15.5	5.7 1.0	6.5 15.5
その他	染料 注6) 導電性付与剤	1 0.5	1 0.5	1 0.5	1 0.5	1 0.5	3.0 0.5	1 0.5
試験項目	インキ安定性 注7)	良好	同左	同左	同左	不良	良好	良好
	焼成前 視認性 注8)	良好	同左	同左	同左	同左	同左	同左
	密着性 注9)	○	○	○	◎	○	○	◎
	焼成後 視認性	良好	同左	同左	同左	同左	不良	良好
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×

のインキの安定性；アルミナセラミックスに前記各インキをインキジェットプリンター（ノズル口径60μ）にて吐出させ、常温乾燥させて得られたマーキング膜を600℃、15分間焼付した時の視認性及び密着性；該マーキング膜を1500℃で15分間焼成した時の視認性及び密着性；の各試験を行ない、その結果を第1表下欄に示した。

第1表より明らかな通り、本発明のインキは安定性、マーキング膜の視認性、密着性とも良好であった。

一方、樹脂粒子（iii）を配合しない比較例はインキの安定性が悪かった。また、無機着色顔料の代りに染料を配合した比較例2は焼成後の視認性が悪かった。更に、バインダーとしてアクリル樹脂を配合した比較例3は焼成後の密着性が不良であった。

注1) 「ベルガンD」

（ダウコーニング社製商品名）

粘度（25℃）150CP；

不揮発分42%

注2) 「RX-915」

（日本カーバイド工業社製商品名）

粘度（25℃）5000CP；

不揮発分60%；シリコン分20%

注3) 「DEGALAN LS 50/150」

（Dagussa社製商品名）

粘度（25℃）12,000CP；

不揮発分60%；水酸基価50

注4) 「エポスターS」（日本触媒社製商品名）

注5) 「SP-500」（東レ社製商品名）

注6) 「ピクトーリアビュアブルー」（保土ヶ谷化学社製商品名）

注7) 良好；攪拌により再分散するもの

不良；攪拌しても凝集物残るもの

注8) 目視判定

注9) マーキング膜をこすり試験器にて往復50

回こすり試験を行なった。

◎：全く剥れない

○：1～49%剥れ

×：50%以上剥れ

DERWENT-ACC-NO: 1991-089802
DERWENT-WEEK: 199113
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Jet printing non-aq-ink for baking - comprises solvent-soluble
silicone
resin, heat resistant inorganic pigments, solvent-insol. resin
particles and
solvent

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON TORYO KK [DNT0]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0113225 (May 2, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 03033172 A	February 13, 1991	N/A	000
N/A			
JP 94021255 B2	March 23, 1994	N/A	004
C09D 011/00			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	
APPL-DATE			
JP03033172A	N/A	1989JP-0113225	May
2, 1989			
JP94021255B2	N/A	1989JP-0113225	May
2, 1989			
JP94021255B2	Based on	JP 3033172	N/A

INT-CL (IPC): C09D011/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP03033172A

BASIC-ABSTRACT:

Jet printing non-aq. ink for baking mainly consists of (a) a solvent soluble
silicone resin; (b) heat resistant inorganic colouring pigments of an
average
particle size of up to 3 microns; (c) solvent-insol. resin particles
having an
average particle size of upto 3 microns; and (d) a solvent dissolving
(a).

Pref. no. average mol.wt. of (a) is 2000-10000. (b) is e.g. Iron
oxide red,
Cobalt Blue, Cerulean Blue and Mars Violet. (c) is e.g. phenol resin,
urea
resin, epoxy resin and globular. (d) is e.g. methanol, ethylene
glycol,
acetone and ethyl acetate.

USE/ADVANTAGE - The jet printing non-aq. ink is used for marking on the
surface
of heat resisting substrates such as ceramics, metal, glass, etc. It
can be

PTO: 2003-192

Japanese Published Unexamined (Kokai) Patent Application No. H3-33172, published February 13, 1991; Application No. H1-113225, filed May 2, 1989; Int. Cl.5: C09D 11/00 11/02; Inventor(s): Tsunehiko Toyota et al.; Assignee: Dai Nippon Toryo Corporation; Japanese Title: Jetto Insatsu-you Hisui-kei Inki (Jet-printing Nonaqueous Ink)

Specification

1. Title of Invention

Jet-printing Nonaqueous Ink

2. Claim

A jet-printing nonaqueous ink for a baking, characterized by being composed of the following four major components: (i) solvent soluble silicone resin; (ii) a thermal resistant inorganic coloring pigment with a 3 μm or less average particle diameter; (iii) solvent insoluble resin particles with a 3 μm or less average particle diameter; (iv) a solvent that dissolves component (i).

3. Detailed Description of the Invention

[Field of Industrial Application]

This invention pertains to jet-printing nonaqueous ink for a baking, which is used for a marking on the surfaces of thermal resistant substrates such as ceramics, metals and glass.

[Prior Art and Problem of Prior Art to Be Addressed]

In the recent years, thermal resistant substrates such as ceramics have been widely

used. Along with the diffusion of the thermal resistant substrates, a method to apply a marking by a baking means has been proposed.

As for prior art marking methods, a screen printing method and a spray printing method are widely used. However, these methods cannot provide a marking at a precise pattern. Thus, a jet-printing method that is capable of performing a marking at a precise pattern is proposed.

Since ink used for the jet-printing needs to leave marking films after the baking, metal containing dyes and inorganic coloring pigments are mixed.

However, the following types of resin are used as binder resin for the jet-printing ink: acrylic resin; polyester resin; alkyd resin epoxy resin. If the ink is baked at 1000°C or higher, the binder resin does not remain in the marking films. The metal containing dyes or the inorganic coloring dyes alone remain. As a result, the adhesiveness of the marking films is insufficient.

When the metal containing dyes are used, they demonstrate excellent ink storage stability. However, if they are baked at 1350°C or higher, the visibility of the marking films usually significantly deteriorates.

On the other hand, when thermal resistant inorganic coloring pigments are used, sufficient visibility of the marking films is obtained even if they are baked at 1350°C or higher. However, the pigments easily precipitate and coagulate. It is also difficult for them to be dispersed again. These are ink storage stability problems.

The inventors have eagerly studied to develop ink that uses a jet-printing method to provide a marking at a precise pattern, in consideration of the aforementioned situation. This

jet-printing ink is developed to achieve the following advantages: sufficient adhesiveness of the marking film after a baking has been applied; excellent visibility of the marking film even if the ink is baked at 1350°C or higher; improved storage stability. As a result, the present invention is attained.

[Measures to Solve the Problem]

More specifically, the invention relates to a jet-printing nonaqueous ink for a baking, characterized by being composed of the following four major components: (i) solvent soluble silicone resin; (ii) a thermal resistant inorganic coloring pigment with a 3 μm or less average particle diameter; (iii) solvent insoluble resin particles with a 3 μm or less average particle diameter; (iv) a solvent that dissolves component (i).

The invention is described hereinbelow in detail.

Solvent soluble silicone resin (i) as the component of the ink of the invention typically has a three-dimensional structure at the major part, as indicated by a formula (Please refer to the original formula) (R_1 , R_2 , R_3 and R_4 represent any groups from a methyl group, an ethyl group and a phenyl group).

The silicone resin is gradually cross-linked by a dehydration compression reaction of a silanol group (SiOH) that remains at a small amount so as to form a strong film.

Because the invention uses silicone resin as binder resin, an inorganic portion is decomposed by acid after the baking. The frame section remains as a silicon dioxide film. For these reasons, the adhesiveness of the marking film is maintained.

The average molecular weight of silicone resin by numbers is preferably about 2000 to

10000 with respect to the adhesiveness of the marking film before the baking (for example, a normal temperature to 800°C) and the stability in the ejection of ink droplets from the nozzle of the ink-jet printer.

In order to improve the adhesiveness of the silicone resin used for the invention before the baking, denatured silicone resin wherein a silicone resin intermediate element is reacted with polyester and acrylic resin can be also used. However, the invention should use silicone resin that does not react to water and oxygen in the atmosphere. Silicone resin reactive to water and oxygen is not suited because it causes a clogging of the nozzle.

Thermal resistant inorganic coloring pigment (ii) as the component of the ink of the invention is mixed so as to give visibility to the marking film. Insufficient visibility after the baking at a high temperature, for example, at 1350°C or higher, by using prior art dye is eliminated. The thermal resistant inorganic coloring pigment of the invention refers to an inorganic coloring pigment that maintains the coloring capability even under a high temperature.

As examples of inorganic coloring pigment (ii), the following pigments are typically used: red iron oxide; cobalt blue; *serurian* [Translator's Note: the word is not located in any dictionary] blue; chromium oxide; hydrated chromium oxide; cobalt green; cobalt chromium green; cobalt purple; *marusu* [Translator's Note: the word is not located in any dictionary] purple. The inorganic coloring pigments are not limited to the use of these types. As long as they still maintain the coloring capability even after the baking, any types can be used.

The average particle diameter of inorganic coloring pigment (ii) should be 3 μm or less so as to prevent the nozzle clogging, precipitation and coagulation. Inorganic coloring

pigments with an at least larger particle diameter than the opening diameter of the nozzle are not included.

Solvent insoluble resin particle (iii) as the component of the ink of the invention is presented between inorganic coloring pigments (ii) in the ink so as to prevent an occurrence of secondary coagulation and improve the redispersion at a precipitation of the inorganic coloring pigments.

As long as resin as resin particle (iii) does not dissolve in a solvent in use, any types can be used. The following various types of synthetic resin are used: phenol resin; urea resin; melamine resin; polyester resin; epoxy resin; urethane resin; xylene resin; vinyl chloride resin; acrylic resin; styrene resin; polyamide resin; nylon resin; fluoride resin.

Spherical resin particles are most preferably used because they improve the storage stability for the ink and prevent the clogging of the nozzle. Solvent friendly solvent insoluble resin particles are also preferably used.

Resin particles (iii) should be at a 3 μm or less average particle diameter so as to prevent the nozzle clogging. However, resin particles with an at least larger particle diameter than the opening diameter of the nozzle are not included.

As for solvent (iv), as long as it dissolves component (I) and does not dissolve component (iii) and as it is an organic solvent with a sufficient drying capability and a sufficient bleeding preventing capability, there is no particular limitation to the types of solvents to be used. Widely known solvents for jet-printing nonaqueous ink can be used.

The following types of solvents are typically used: an alcohol type; a carbitol type; a ketone type; a fatty ester type.

The alcohol type includes methanol, ethanol and isopropanol. The carbitol type includes ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether and ethylene glycol monobuthyl ether. The ketone type includes acetone, methyl ethyl ketone and cyclohexanone. The fatty ester type includes ethyl acetate and butyl acetate.

The jet-printing nonaqueous ink of the invention mainly contains the following components as described above: silicone resin (i); inorganic coloring pigment (ii); resin particles (iii); solvent (iv). Various types of dyes, curing catalysts, reformed resin, conductivity adjusting agents and surfactants are mixed as needed.

The amount of silicone resin (i) to be mixed into the ink is 1 to 20 weight %, preferably 2 to 7 weight %. The amount of inorganic coloring pigment (ii) to be mixed is 1 to 10 weight %, preferably 2 to 5 weight %, with respect to the visibility and stability of the ink.

The amount of resin particles (iii) to be mixed is 2 to 3 weight %, preferably 5 to 15 weight %, with respect to the stability of the ink and the film forming capability.

The amount of solvent (iv) to be mixed is 40 to 95 weight %, preferably 70 to 90 weight %, with respect to the viscosity of the ink and the surface tension.

The marking film can be also formed at a state whereat the ink of the invention is dried at a normal temperature to several hundred °C without being baked. Accordingly, in order to improve the visibility before the baking, a solvent soluble dye is preferably mixed at 0.2 to 5 weight %.

The jet-printing nonaqueous ink of the invention naturally needs to have conditions suited for the ink-jet printing. The following conditions should be applied to the ink: a 1 to 10 CPS/20°C viscosity; a 200 to 3000 Ωcm specific resistance; a 0.8 to 1.2 specific gravity; a 20

to 60 dyne/cm surface tension.

The ink of the invention at the composition and the conditions as described above is offered as ink-jet printing ink after refining by filtering with a filter at a 3 μm pore size after each component has been mixed and agitated.

As for ink-jet printers, the following types that are used for conventional printers are typically utilized: a charge controlling type; an ink on-demand type; a type that ejects ink using a thermal head.

For example, the marking film of the jet-printed ink is baked at 1000 to 1500°C so as to obtain a marking film with sufficient thermal resistance.

[Advantageous Result of the Invention]

Since the jet-printing nonaqueous ink of the invention uses silicone resin as binder resin, the adhesiveness of the marking film before and after the baking significantly improves in comparison with that of prior art ink. Because the ink uses the heat resistant inorganic coloring pigment, the visibility of the marking film after the baking is excellent. As the ink uses the resin particles, secondary coagulation of the inorganic coloring pigment does not easily occur. Furthermore, because the redispersing property of the ink is sufficient, excellent ink stability is achieved.

The invention is further described hereinbelow in detail using the embodiments. In the embodiment, “part” and “%” are indicated by the weight standard.

Embodiments 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 3

After a mixture as indicated in Table 1 has been evenly mixed, it is filtered with a filter at a 3 μm pore size for refining it so as to prepare jet-printing ink.

Each testing is conducted for examining the following conditions: ink stability when the obtained ink is stored at 25°C for a month; visibility and adhesiveness of a marking film when it is baked at 600°C for 15 minutes, which is obtained such that each ink ejected to an alumina ceramic using an ink-jet printer (a 60 μ nozzle opening diameter) is dried at a normal temperature; visibility and adhesiveness of the marking film when it is baked at 1500°C for 15 minutes. The results are indicated at the lower columns of Table 1.

As is clear in Table 1, the ink of the invention demonstrates improved stability, excellent visibility and sufficient adhesiveness of the marking film.

On the other hand, a comparative example that does not contain resin particles (iii) demonstrates insufficient ink stability. Comparative Example 2 with a dye mixed in lieu of an inorganic coloring pigment demonstrates insufficient visibility after the baking. Comparative Example 3 with acrylic resin mixed as a binder demonstrates insufficient adhesiveness after the baking.

Table 1

		Embodiments				Comparative Example		
		1	2	3	4	1	2	3
(I)	Silicone resin Note 1) Acrylic denatured silicone resin Note 2) Acrylic resin Note 3)	(Please refer to the original descrip- tion)						
(ii)	(Please refer to the original description)							

(iii)	Spherical melamine resin particles Note 4) Spherical nylon resin particles Note 5)								
(iv)	Methyl ethyl ketone Ethylene glycol monoethyl ether								
Other	Dye Note 6) Conductivity adding agent								
Testing items	Ink stability Note 7)		Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Insufficient	Excellent	Excellent
	Before baking	Visibility Note 8)	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
		Adhesiveness Note 9)	(Please refer to the original description)						
	After baking	Visibility	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Insufficient	Excellent
		Adhesiveness	(Please refer to the original description)						

Note 1): “Perugan D” (a product name by Dow Korning Corporation)

150 CP viscosity at 25°C; 42% nonvolatile portion.

Note 2): “RX-915” (a product name by Nippon Carbide Industries Corporation)

5000 CP viscosity at 25°C; 60% nonvolatile portion; 20% silicone portion.

Note 3): “DEGALAN LS 50/150” (a product name by Dagussa Corporation)

12000 CP viscosity at 25°C; 60% nonvolatile portion; 50 hydroxide group value.

Note 4): “Eposter S” (a product name by Nippon Shokubai Corporation)

Note 5): “SP-500” (a product name by Toray Industries Corporation)

Note 6): “Victoria Pure Blue” (a product name by Hodogaya Chemical Corporation)

Note 7): Excellent: redispersable by an agitating means.

Insufficient: coagulated substance remained even if the agitating means is applied.

Note 8): Judging by eyes

Note 9): A rubbing test applied to a marking film 50 times using a rubbing test device.

⊙: No peeling occurred

○: 1 to 49% peeling

×: 50 or greater % peeling

**Translations Branch
U.S. Patent and Trademark Office
10/17/02
Chisato Morohashi**